

Title	BHC各異性體のアルカリに依る脱鹽酸反應に就て. I (ポーラログラフ法に依る農薬の研究IV)
Author(s)	中島, 稔; 大久保, 達雄; 勝村, 安行
Citation	防虫科学 (1949), 14: 10-19
Issue Date	1949-12-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/156584">http://hdl.handle.net/2433/156584</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

(2) 粉体粒子間に於ける静力学的平衡関係にも、摩擦力と凝集力とに分類し得る少なくとも二つ以上の力が関係して居る事が認められ、其等の限界値として

$$\text{平均摩擦係数} \quad \mu = \tan 31^\circ$$

$$\text{平均凝集力} \quad C = 1.3 \sim 1.4 \text{ g ダイン} / 20 \text{ cm}^2$$

なる値が得られた。

これ等の値は、粒子集合体に平面断面を仮定し、その断面面積に対する平均値であつて、粒子の表面をも考慮に入れたものではない、従つて、粒子1個のエネルギーとしての値とは別のものである。

(3) 粉体に関する摩擦法則の、剛体のそれとは異なる特性として、次の如き様相の法則が存在する事を知つた。模形的に表現するならば「スキーを履いた人

間を(粒子と考へる)雪面に立たせ、面を傾けるか、綱で引張るかする時、人間の取る状況の変化を最も少なく受ける爲の平衡移動は(Le chatelier's theorem)スキー面の雪面に対する静止角が、限界になると、身体を倒し其の抵抗を利用するだらう(凝集力に相当する)、それも限界になると手先きを利用して獅噛付くだらう(附着力に相当する)此の場合手先を利用出来るかどうかは、相手の面の性質如何に依る」この手先きの問題は、農薬として最も重要なものであり、今後の我々の問題である。

最後に研究費の一部は文部省科学試験研究費によるものであり、又本実験の測定に関しては堀口治夫、石井至氏等の助力を得た、茲に記して深謝します。

### Resume

We carried out the experimental work in order to know the physical properties of dusting diluent, for example bentonites. At first we compared the several methods for measuring the physical properties. Then by the method taken for this purpose we had the following results.

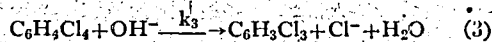
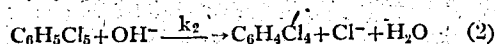
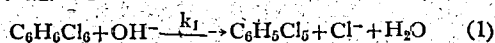
1. The coefficient of static friction related to glass plate and bentonites had calculated into 0.60—0.62.
2. The adhesion of bentonites to glass plates had calculated into 5.45 g : dyne/100 cm<sup>2</sup>.
3. The cohesion in bentonites had calculated to 6.85 g dyne/100 cm<sup>2</sup>.

The Alkaline Dehydrochlorination of the Ienazene Hexachloride Isomers. I, (Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic method IV) Minoru NAKAZIMA, Tatsuo OKUBO, Yasuyuki KATUMURA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Nov. 22, 1949. *Botyu-Kagaku* 14: 10—19 (with English résumé p. 18—19)

### 2. BHC 各異性体のアルカリに依る脱塩酸反応に就て. I (ポーラログラフ法に依る農薬の研究 IV)<sup>(1)</sup> 中島稔, 大久保達雄, 勝村安行, (京都大学農薬化学研究室) 24. 11. 22 受付

BHC 異性体中で  $\beta$  体以外は何れもアルカリに対して不安定であつて容易に 3 分子の塩酸を脱離して Trichlorobenzene 就中 1, 2, 4-Trichlorobenzene になることは已に 1912 年に van der Linden<sup>(2)</sup> 最近 Gunther<sup>(3)</sup> に依り詳細に研究された。又 Kauer,<sup>(4)</sup> La Clair<sup>(5)</sup> も BHC 各異性体の脱塩酸反応速度の研究を行い  $\alpha$  体が最も分解し易く  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  の順に安定となり  $\beta$  体が最も安定である事を報告しこの分解速度の差を利用して  $\gamma$  体の定量を行つた。更に J. Cristol<sup>(6)</sup> は脱塩酸反応論の研究を行いその報告中に次の様に述べて居る。

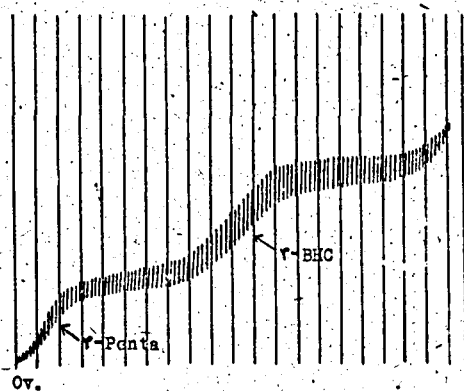
BHC 各異性体はアルカリに依り次式に従つて脱塩酸反応が起る。



BHC 各異性体に就てその生成する塩酸を Volhard 法で定量する事によりこの反応速度係数  $k$  を求めると  $k_1$  は  $\alpha$  及  $\gamma$  体に比して  $\delta$  体が極めて早く  $\beta$  体は殆んど反応しなかつた。従つて  $\alpha$  及  $\gamma$  体の脱塩酸反応速度は (1) 式の反応に左右され (即ち (1) 式が Rate-determining step) 1 分子の塩酸が脱離すると直ちに 2 分子の塩酸の脱離が起るが  $\delta$  体は之れとは異り第 2 の塩酸が脱離する (2) 式が Rate-determining step でありこの推論が正しければ  $\delta$  体からは Pentachlorocyclohexene ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$ ) が中間物質として單離出来るであらうと考えた。

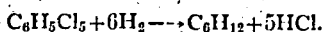
私達は前報<sup>(1)</sup> に於てポーラログラフ法に依る  $\gamma$ -BHC の定量の研究の際 BHC 各異性体の Dioxane 溶液を種々の pH の緩衝液中でポーログラムを撮る

と  $\delta$  体は pH=7 の中性溶液では全然還元波を示さないのに拘らず pH=10 では還元波を表わしその波高は時間の経過と共に増加し終には極大を経て減少する現象を認めこの原因は  $\delta$  体がアルカリに依り分解して生成した中間分解物が還元波を表わし之が更に分解して Trichlorobenzene になるのであらうと推論した。更に  $\gamma$  体に就いてもアルカリ性溶液中での分解を詳細にしらべると  $\gamma$  体の還元波とは異つた場所に新しい還元波を生成する事が分り (Fig 1) 之も  $\delta$  体と同様に中間分解物のためであらうと推察した。

Fig1. Polarogram of  $\gamma$ -BHC (pH=12.7)

そこで  $\gamma$  体と  $\delta$  体に就いてその中間分解物が最も多量に生成する条件即ち新しい還元波の波高が最大である条件をポーログラフ法に依り求め、この最適条件下で中間分解物の単離を行うと  $\gamma$  体からは bp. 123~124°, 11 mm の液体を、 $\delta$  体からは mp. 68~69° の結晶を得た。而してこの両物質の塩素の定量値は共に  $C_6H_5Cl_5$  の計算値と全く一致した。

次にこの両物質を夫々酒精に溶解して  $PtO_2$  を触媒として接触還元を行うと何れも水素を丁度 6 mol 丈吸収する (Fig 2) 触媒を濾別した濾液を n/20 NaOH で滴定すると共に 5 mol の NaOH を消費する。即ち接触還元により 5 mol の HCl が生成した事になる。従つて吸収された 6 mol の水素の中 5 mol は塩酸の生成に消費され残りの 1 mol は  $C_6H_5Cl_5$  に二重結合が存在するために消費されたものと考えられる。かくして中間分解物を  $PtO_2$  を触媒として接触還元を行うと何れも次の反応式に従つて還元され cyclohexane と塩酸が生成するものと思われる。



以上の実験から BHC の  $\gamma$  体及び  $\delta$  体をアルカリで脱塩酸して単離した中間分解物は共に Pentachlorocyclohexene ( $C_6H_5Cl_5$ ) であり、前者を  $\gamma$ -Pentachlorocyclohexene (略して  $\gamma$ -Penta.), 後者を  $\delta$ -Pentachlorocyclohexene (略して  $\delta$ -Penta.) と呼ぶ。

次に BHC の同族体である  $\alpha$ -Heptachlorocyclohexane に就いて上記と全く同様にポーログラフ法に依りその中間分解物を検索単離して見ると mp. 143~149° の結晶を得た。而してこの物質の塩素の定量値は  $C_6H_4Cl_6$  の計算値と一致し又上記の如く  $PtO_2$  を触媒として接触還元すると丁度 7 mol の水素を吸収し (Fig 2) その濾液を n/20 NaOH に依り滴定すると丁度 6 mol の塩酸の生成を示した。

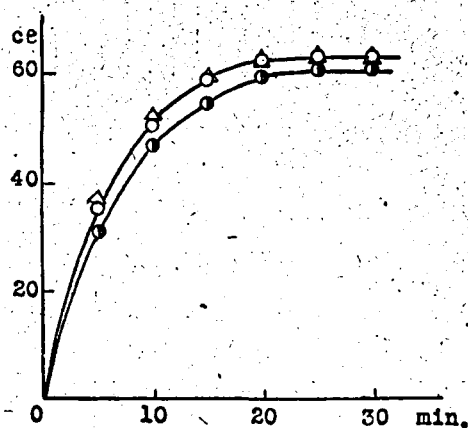
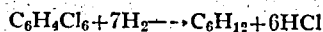
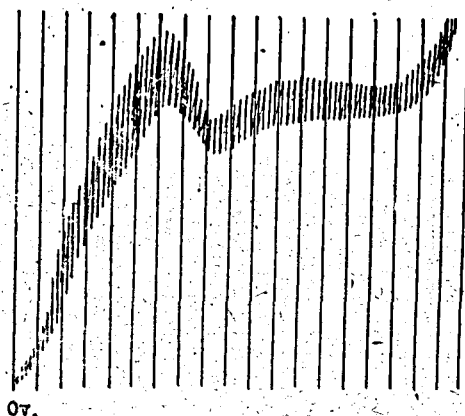


Fig 2. Catalytic reduction of Penta and Hexa.

- $\gamma$ -Penta.
- △—  $\delta$ -Penta.
- $\alpha$ -Hexa.

従つてこの中間分解物は正しく  $\alpha$ -Heptachlorocyclohexane が 1 分子だけ脱塩酸して生成した  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexene ( $C_6H_4Cl_6$ , 略して  $\alpha$ -Hexa.) と考えられる。

この物質の構造は BHC が二重結合を一個有したものに相当し BHC の構造研究上誠に興味深い物質である。

Fig 3. Polarogram of  $\gamma$ -Pentachlorocyclohexene.

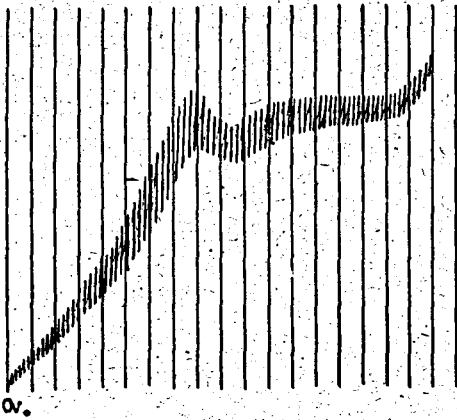


Fig 4 Polarogram of  $\delta$ -Pentachlorocyclohexene.

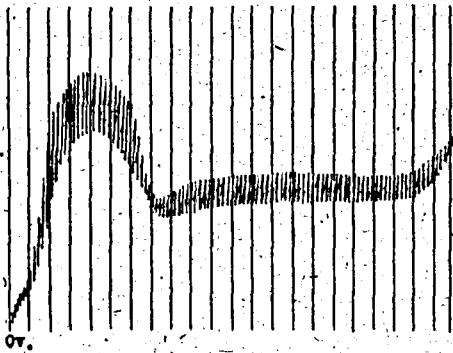


Fig 5. Polarogram of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexene.

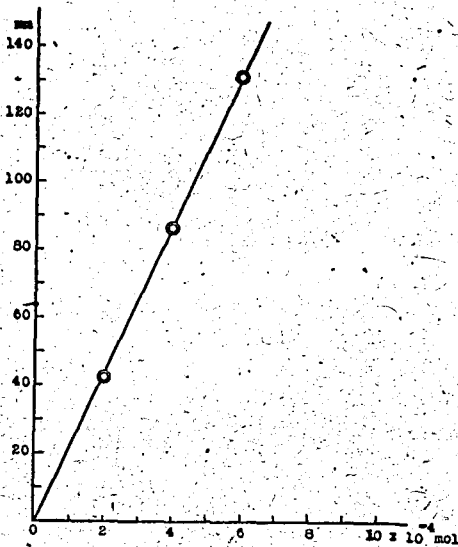


Fig 6. Calibration curve of  $\gamma$ -Penta. (25°)

$\gamma$ -,  $\delta$ -Penta. 及び  $\alpha$ -Hexa. の polarogram は第 3, 4, 5 図に示す如くであつて全くよく似て居る。今

この Penta. の波高  $h$  (O.V. から飽和電流に平行線を引いた時の兩平行線間の垂直距離) と濃度との關係をしらべると第 6 図に示す如く原点を通る直線となるのでこの測定曲線を利用すると Penta. を簡単に定量する事が出来る。次に種々な pH 及び温度に於ける  $\gamma$ -BHC の分解曲線,  $\gamma$ -Penta,  $\delta$ -Penta, の生成並びに分解曲線をこの測定曲線から求めると次の如くなる。

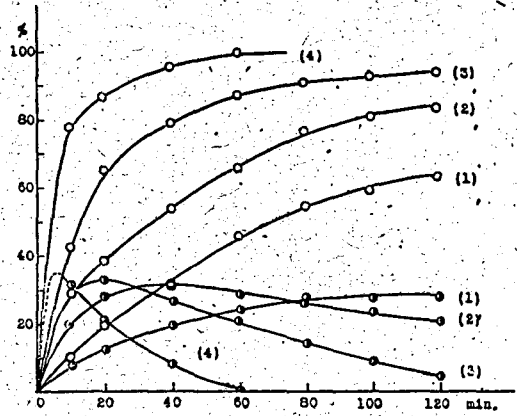


Fig 7. Decomposition curves of  $\gamma$ -BHC and its production curves of  $\gamma$ -Penta. at various temperature

—○—  $\gamma$ -BHC. —●—  $\gamma$ -Penta.  
(1) 25°, (2) 36°, (3) 44°, (4) 54°.

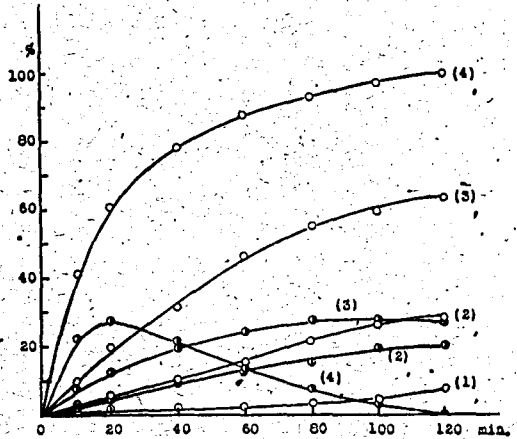
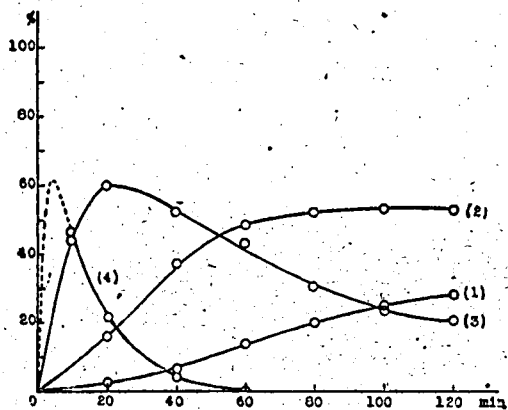


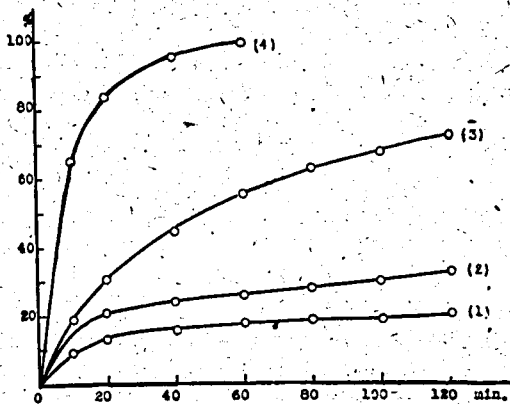
Fig 8. Decomposition curves of  $\gamma$ -BHC and its production curves of  $\gamma$ -Penta. at various pH.

—○—  $\gamma$ -BHC. —●—  $\gamma$ -Penta.  
(1) 10.9, (2) 12.1, (3) 12.7, (4) 13.7.

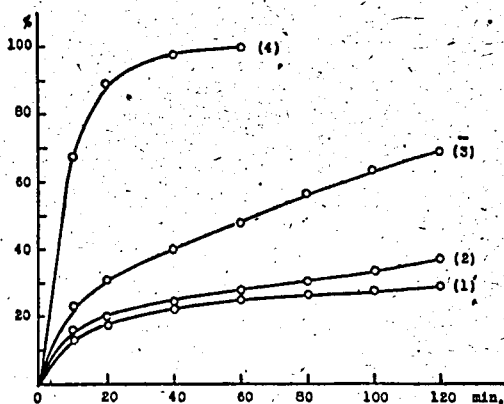
私達が  $\delta$ -Penta. を単離確認した事は先に述べた様に  $\delta$ -BHC の脱塩酸に関する Cristol の推論を実証したわけであるが更に  $\gamma$ -Penta. をも単離確認した事

Fig 9. Production curves of  $\delta$ -Penta. at various pH.

(1) 10.9, (2) 12.1, (3) 12.7, (4) 13.7

Fig 10. Decomposition curves of  $\gamma$ -Penta. at various pH

(1) 10.9, (2) 12.1, (3) 12.7, (4) 13.7.

Fig 11. Decomposition curves of  $\delta$ -Penta. at various pH.

(1) 10.9, (2) 12.1, (3) 12.7, (4) 13.7.

は同氏の  $\gamma$ -BHC の脱塩酸に関する推論は誤りであることを示すものである。もとより同氏の脱塩酸の條件は私達の実験条件と異なるから必ずしも同一に論ずる事は出来ないにしても、Cristol の  $\gamma$  体に対する誤認の原因は  $\gamma$ -BHC の分解速度係数  $k_1$  が  $\delta$ -BHC のそれに比して遅いために  $\gamma$ -BHC では反応式 (1) を Rate-determining step であると考えた点にあるのであつて実際は第 1 表に示す通り  $\gamma$ -Penta の分解速度係数  $k_2'$  は  $\delta$ -Penta の  $k_2$  と同程度であり之等は何れも  $\gamma$ -BHC の  $k_1$  と大差なきため  $\gamma$ -BHC の脱塩酸反応に於いても  $\gamma$ -Penta の生成が予想され唯  $\gamma$ -BHC の場合は  $\delta$ -BHC の如く  $k_1$  と  $k_2$  との差が大でないため中間分解物の Penta の生成量が少ない丈である。(Fig 8, 9 を参照)

分解速度係数を求めるのに Cristol は生成する塩酸の量を Volhard 法に依り求めたのであるが、かかる方法は実験が煩雑であり、又塩酸は上記の BHC の脱塩酸反応の三段階の中何れの段階に於いても生成する故  $\gamma$ -BHC の場合の如く  $k_1$  と  $k_2$  が同程度の場合には  $k_1$  を求めるのに生成する塩酸の量から計算する事は望ましくない。

ポーログラフ法に於いてはその陰極面で還元される物質の量は極微量であり之を無視することが出来る。従つて波高の減少を時間と共に測定して行けば極めて簡単に分解曲線が得られ之から容易に分解速度係数を求めることが出来る。尚その上  $\gamma$ -BHC の場合に於いてその波高の減少は第一段階の反応に依つてのみ起るのであるから  $k_1$  を求めるのに極めて合理的である。之と全く同様な事が Penta に就いても云う事が出来る。かくして私達はポーログラフ法を利用して  $\gamma$ -BHC の分解速度係数  $k_1$ ,  $\gamma$ - 及び  $\delta$ -Penta の分解速度係数  $k_2'$  を求めてみた。又  $\delta$ -BHC の分解速度は  $\delta$ -BHC が還元波を示さないため直接測定出来ないが  $\delta$ -Penta の生成速度から逆に之を推測せんとした。

BHC 及 Penta. のアルカリに依る脱塩酸反応が何れも二次反応と考えると次式が成立する。

$$d \log \frac{1-a\varphi/b}{1-\varphi} / dt = \frac{b-a}{2.303} k \quad (4)$$

a : 反応当初の BHC 或は Penta の濃度

b : 反応当初の  $\text{OH}^-$  の濃度\* $\varphi$  : BHC 或は Penta の分解率

t : 時間

k : 反応速度係数

\* 前報<sup>(1)</sup>で報告した如く緩衝液は有機溶媒中ではその pH 値をアルカリ側へ移動し有機溶媒中の反応速度もこの見掛の pH 値に従うからこれから b を求めた方が合理的である。

今この反応式が成立するとすれば  $\log \frac{1-a\varphi/b}{1-\varphi}$  と時間  $t$  とは直線関係になる筈である。実際に  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC,  $\gamma$ -Penta,  $\delta$ -Penta, に就いて之を求めると Fig 12, 13 に示す通りである。

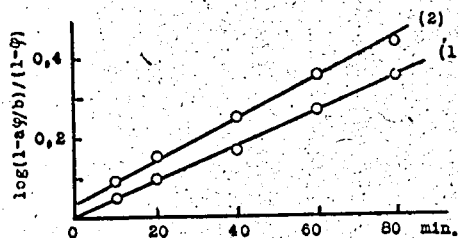


Fig 12. Treatment of data for rate constants for  $\gamma$ -BHC (1) and  $\gamma$ -Penta (2).

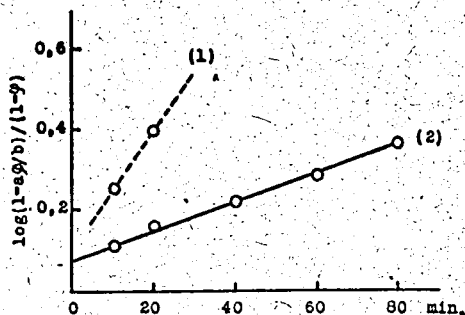


Fig 13. Treatment of data for rate constants for  $\delta$ -BHC (1) and  $\delta$ -Penta (2).

上図に於いて BHC, Penta 何れもよく直線関係を示し特に  $\gamma$ -BHC は原点を通る直線となるのでから各々の速度係数を求めると第1表の如くなる。

Table 1 Rate constants for dehydrochlorination of BHC & Penta with sodium hydroxide in 40% dioxane at 25° (by the polarographic method).

Substance	Halide a. (Mol)	OH <sup>-</sup> b. (Mol)	Rate Constant $k_1$ , liters/sec/mol	Rate Constant $k_2$ , liters/sec/mol
1) $\gamma$ -BHC	$4 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$	0.0034	
2) $\delta$ -BHC	$4 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$	$>0.0111$	
3) $\gamma$ -Penta.	$2 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$		0.0038
4) $\delta$ -Penta.	$2 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$		0.0031

次に  $\gamma$ -BHC に就いて温度に依る分解速度の変化をしらべるため Fig 7 より上と同様にして速度係数を求めると第2表の如くなる。

以上の如くにして私達が行つたポーログラフ法に依る速度係数の測定方法は未だ定性的の域を脱し得ないが之は更に研究すれば甚だ便利な方法と考える。

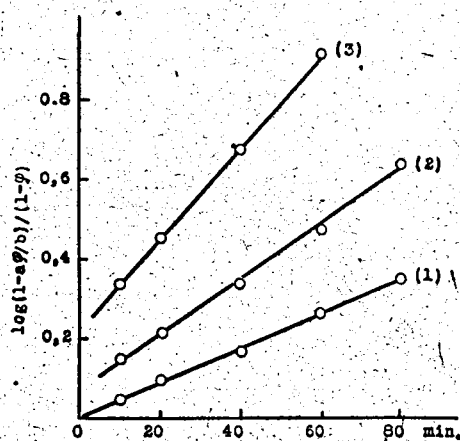


Fig 14. Treatment of data for rate constants for  $\gamma$ -BHC at various temperature. (1) 25°, (2) 36°, (3) 44°

Table 2. Rate constants for dehydrochlorination of  $\gamma$ -BHC with sodium hydroxide in 40% dioxane. (by the polarographic method)

Temp	$\gamma$ -BHC (Mol)	OH <sup>-</sup> (Mol)	Rate Constant $k_1$ (liters/sec/mol)
25°	$4 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$	0.0034
36°	$4 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$	0.0051
44°	$4 \times 10^{-4}$	$10^{-1.3}$	0.0090

最後に  $\gamma$ -Penta,  $\delta$ -Penta に就いてイエペエを用いて殺虫試験を行つたが何れも殺虫力弱く  $\gamma$ -BHC が 1mol 脱塩酸するとすでにその殺虫力を喪失する事は DDT と全くよく似て居り甚だ興味深い。

#### 實 験

$\gamma$ -Pentachlorocyclohexene ( $C_6H_5Cl_5$ ) の分離

$\gamma$ -BHC (mp. 111–113°). 10g

をアセトン 1500 cc に溶解し液温を 37–40° に保ち攪拌し乍ら  $n/50$ -NaOH 2500 cc を急速に加える。アルカリを加え始めてから 20 分経てば  $n/10$ -HCl を溶液が酸性になる迄加えて反応を中止する。反応液は直に蒸気蒸溜を行

うと先づ反応物はアセトンと共に溜出し次いで油状物が溜出し更に未反応の  $\gamma$ -BHC が溜出して来るからこの直前に蒸溜を止める。溜出液からアセトンを回収すると残液には油状物が分れるのでエーテルで抽出し抽出物は減圧蒸溜を行う。溜回収アセトンは更に精溜塔を附して蒸溜すると少量の反応物を得る。

溜分 (1). bp. 85–86°/11 mm 0.76 g

◇ (2) bp. 123—124°/11 mm 3.5 g  
(理論収量の 52.7%)

◇ (3) bp. 168—170°/11 mm 0.77 g

溜分 (2) が求むる Pentachlorocyclohexene であり溜分 (1) は Trichlorobenzene, 溜分 (3) は未反応の  $\gamma$ -BHC である。この未反応の  $\gamma$ -BHC は蒸気蒸溜の際のと合すると 2.5 g あつた。

$\gamma$ -Pentachlorocyclohexene (bp. 123—124°/11 mm) の Cl 定量,

試料 (mg)	n/100 AgNO <sub>3</sub> (cc)	Cl (%)
1505	5.797	69.55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> ..... 69.71		

Trichlorobenzene (bp. 85—86°/11 mm) の Cl 定量,

試料 (mg)	AgCl (mg)	Cl (%)
21.7	51.8	59.14
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ..... 58.64		

$\delta$ -Pentachlorocyclohexene (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>) の単離

$\delta$ -BHC (mp. 134—137°) 12 g をアセトン 1903 cc に溶解し液温を 25° に保ち攪拌し乍ら n/50—NaOH 2700 cc を約 10 分間に加える。加え終つた後、更に 30 分間攪拌し乍ら反応せしめた後 n/10—HCl を溶液が酸性になる迄加えて反応を中止する。反応液は直に蒸気蒸溜を行うと、先づ反応物はアセトンと共に溜出し次いで油状物が溜出し之は冷却すると結晶となる。溜出液からアセトンを回収し残液はエーテルで抽出し抽出物は一諸にして減圧蒸溜を行う。

溜分 (1) bp. 93—94°/15 mm 1.6 g

◇ (2) bp. 128—130°/11 mm 6.0 g  
(理論収量の 57%)  
(mp. 64—66°)

(3) 未反応  $\delta$ -BHC 0.5 g

溜分 (2) の結晶は酒精から再結すると、mp. 68—69° となる。

$\delta$ -Pentachlorocyclohexene (mp. 68—69°) の Cl 定量

試料 (mg)	AgCl (mg)	Cl (%)
249	67.7	69.78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> ..... 69.71		

$\alpha$ -Hexachlorocyclohexene (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>) の単離

$\alpha$ -Heptachlorocyclohexane (mp. 153—154°) 2 g をアセトン 303 cc に溶解し液温を 50° に保ち攪拌し乍ら Kolthoff 緩衝液 (pH=8.6) 35.0 cc を約 10 分間に加える。加え終つた後更に 15 分間攪拌して反応せしめた後 n/2—HCl を溶液が酸性になる迄加えて反応を中止する。反応液は直に蒸気蒸溜を行うと先づ反応物はアセトンと共に溜出し之が終ると液は白濁するので直ちに蒸溜を止め残液を冷却し析出した結晶を溜

別する。mp. 140—145°, 収量 1.2 g (理論収量の 68%) 之は酒精から再結すると mp. 148—149° となり之が求むる  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexene である。溜出液からアセトンを回収すると mp. 47—48° の結晶 0.2 g を得るが之は恐らく 1, 2, 3, 5-Tetrachlorobenzene と思われる。

$\alpha$ -Hexachlorocyclohexene (mp. 148—149°) の Cl 定量

試料 (mg)	n/100 AgNO <sub>3</sub> (cc)	Cl (%)
7.250	15.07	73.71
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> ..... 73.86		

Tetrachlorobenzene (mp. 48—49°) の Cl 定量

試料 (mg)	n/100 AgNO <sub>3</sub> (cc)	Cl (%)
4.150	7.728	66.03
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ..... 66.01		

$\gamma$ -Pentachlorocyclohexene の接觸還元

$\gamma$ -Penta. (bp. 123—124°/11 mm) 0.11 g を酒精 20 cc に溶解し之に PtO<sub>2</sub> 0.05 g を加えて接觸還元を行う。30 分を要して水素 63 cc を吸収した。(理論量 6 mol H<sub>2</sub>: 62.5 cc) 触媒を溜別後溜液を 50 cc メスフラスコに移し、水で 50 cc に稀釈しこの 10 cc を取り n/20 NaOH (f: 0.86) でフェノールフタレインを指示薬として滴定した。

滴定値: 10.3 cc, 10.2 cc

理論値 (5 mol): 10.2 cc

$\delta$ -Pentachlorocyclohexene の接觸還元

$\delta$ -Penta (mp. 68—69°) 0.11 g を酒精 30 cc に溶解し之に PtO<sub>2</sub> 0.05 g を加えて接觸還元を行う。30 分を要して水素 62.5 cc を吸収した。(理論量 6 mol H<sub>2</sub>: 62.5 cc) 触媒を溜別後溜液を 100 cc メスフラスコに移し水で 100 cc に稀釈しこの 25 cc を取り n/20 NaOH (f: 0.86) でフェノールフタレインを指示薬として滴定した。

滴定値: 11.8 cc, 11.8 cc

理論値 (5 mol): 12.5 cc

納対照として  $\gamma$ - 及  $\delta$ -Penta. 0.1 g を夫々酒精 30 cc に溶解し n/20 NaOH (f: 0.86) で滴定したがアルカリの消費は全然認められなかつた。

$\alpha$ -Hexachlorocyclohexene の接觸還元

$\alpha$ -Hexa. (mp. 148—149°) 0.1 g を酒精 30 cc に溶解し之に PtO<sub>2</sub> 0.05 g を加えて接觸還元を行う。20 分を要して水素 59 cc を吸収した。(理論量 7 mol H<sub>2</sub>: 58 cc) 触媒を溜別後溜液を 50 cc メスフラスコに移し水で 50 cc に稀釈しこの 10 cc を取り n/20 NaOH (f: 0.96) でフェノールフタレインを指示薬として滴

定した。

滴定値 : 8.5 cc, 8.5 cc

理論値 (6 mol) : 8.7 cc.

#### $\gamma$ -Pentachlorocyclohexene の測定曲線

第6図に示す如き測定曲線を得るため  $\gamma$ -Penta. の種々な濃度の溶液を作りその濃度と波高の関係を調べた。その際の実験条件及実験結果を表示すれば第3表の通りである。

#### $\gamma$ -BHC の分解速度

$\gamma$ -BHC を次に示す実験条件の下で分解を行い、その分解速度即波高の減少速度を調べ、一方同時に生成して来る  $\gamma$ -Penta. の生成並に分解速度を調べた。

Table 3. Calibration curve of  $\gamma$ -Penta.

Electrolyte solution :  $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  in Kolthoff

buffer solution (pH=7.0) + 40% Dioxane

1 mm wave height :  $4.6 \times 10^{-8}$  A

t : 4.6 sec/drop. (at E.M.F. 1.0V)

m : 1.3 mg/sec.

$m^{2/3}t^{1/6}$  : 1.518

Temperature :  $25^\circ \pm 1^\circ$

$\gamma$ -Penta Concentration	Wave height
$2 \times 10^{-4}$ mol	43 mm
$4 \times$ //	86
$6 \times$ //	131

Table 4 Decomposition velocity of  $\gamma$ -BHC and its' production velocity of  $\gamma$ -Penta.

Electrolyte solution :  $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  in Sørensen buffer solution + 40% Dioxane

Concentration :  $4 \times 10^{-4}$  mol.

Temperature :  $25^\circ \pm 1^\circ$ .

1 mm Wave height :  $4.6 \times 10^{-8}$  A.

Wave height ( $4 \times 10^{-4}$  mol) of  $\gamma$ -BHC : 82 mm

//  $\gamma$ -Penta: 86 mm.

Time	pH=10.9				pH=12.1				pH=12.7				pH=13.7			
	$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.	
	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity
min	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%
10	82.0	0	0	0	80.0	2.5	1.7	2.3	74.0	10.0	7.0	8.1	48.0	41.5	19.0	22.1
20	80.5	1.8	0	0	77.0	6.9	4.3	5.0	65.5	20.1	11.0	12.8	32.0	61.0	24.0	27.9
40	80.5	1.8	0	0	74.5	9.2	7.7	9.0	56.0	31.7	17.0	19.8	18.0	78.1	18.5	21.5
60	79.5	3.0	0	0	69.5	15.3	10.0	11.6	44.0	46.4	21.0	24.4	10.0	87.8	11.5	13.4
80	79.5	3.0	0	0	64.5	21.4	13.0	15.1	37.0	55.0	24.0	27.9	5.5	93.3	5.5	6.4
100	79.0	3.7	0	0	61.5	26.2	16.5	19.2	33.5	59.2	24.0	27.9	2.5	97.0	2.5	2.9
120	76.0	7.3	0	0	59.0	28.1	17.0	19.8	30.0	63.4	24.0	27.9	0	100	0	0

Table 5 Decomposition velocity of  $\gamma$ -BHC and its' production velocity of  $\gamma$ -Penta.

Electrolyte solution : The same as Table. 4

Concentration :  $4 \times 10^{-4}$  mol

pH : 12.7

Time	Temperature : $25^\circ$				Temperature : $36^\circ$				Temperature : $44^\circ$				Temperature : $54^\circ$			
	$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.		$\gamma$ -BHC		$\gamma$ -Penta.	
	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity	wave height	Velocity
min	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%
10	74.0	10.0	7.0	8.1	61.5	32.8	20.0	20.4	58.0	43.7	32.0	30.0	25.0	78.3	38	32.0
20	65.5	20.1	11.0	12.8	56.0	38.8	28.0	28.6	35.5	65.5	36.0	33.7	14.5	87.5	25.0	21.0
40	56.0	31.7	17.0	19.8	42.0	54.1	30.0	30.6	21.5	79.1	28.5	26.6	5.0	95.6	10.0	8.4
60	44.0	46.4	21.0	24.4	31.0	66.1	29.0	29.6	13.0	87.4	23.0	21.5	0	10.0	0	0
80	37.0	55.0	24.0	27.9	21.0	77.0	26.0	26.5	9.0	91.3	15.0	14.9				
100	33.5	59.2	24.0	27.9	17.5	80.8	23.0	23.5	7.5	92.7	10.0	9.3				
120	30.9	63.4	24.0	27.9	15.0	83.6	20.5	21.0	5.5	94.6	5.0	4.7				



Temperature	Wave height	
	$\gamma$ -BHC	$\gamma$ -Penta.
25°	82mm	86mm
36°	91.5	93
44°	103	107
54°	115	118.5

 $\delta$ -BHC の分解速度

上述した如く  $\delta$ -BHC は還元波を示さぬので直接その分解速度を調らべる事は出来ないが、 $\delta$ -BHC が分解して生ずる  $\delta$ -Penta. の生成速度から之を推察せんとした。

## 総 括

1) B C 各異性体のアルカリに依る脱塩酸反應の

Table 6 Decomposition velocity of  $\delta$ -BHC (Production velocity of  $\delta$ -Penta.)

Experimental condition is the same as Table 4

Wave height ( $4 \times 10^{-4}$  mol) of  $\delta$ -Penta. : 86 mm

Time	pH=10.9		pH=12.1		pH=12.7		pH=13.7	
	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity
min	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%
10	1.0	1.2	6.9	7.9	38.5	44.8	40.0	46.5
20	2.0	2.3	15.0	17.5	51.5	60.0	19.0	21.2
30	3.0	3.5	25.0	29.1	50.5	58.9	7.0	8.2
40	5.5	6.4	32.5	37.8	45.0	52.3	3.5	4.1
50	9.0	10.5	39.0	45.4	40.0	43.5	1.0	1.2
60	12.0	13.9	42.0	48.8	37.0	43.0	0	0
80	17.0	19.8	44.0	51.2	26.0	30.2		
100	21.5	25.0	46.0	53.5	20.0	23.2		
120	24.0	27.9	45.0	52.3	18.0	20.9		

 $\gamma$ -及び  $\delta$ -Pentachlorocyclohexene の分解速度

$\gamma$ -及び  $\delta$ -Penta. を次に示す実験条件下で分解を行い、その分解速度を調べた。

Table 7. Decomposition velocity. of  $\gamma$ - and  $\delta$ -Pentachlorocyclohexene

Electrolyte solution : The same as Table 4

Concentration :  $2 \times 10^{-4}$  mol

Temperature :  $25^\circ \pm 1^\circ$

Wave height ( $2 \times 10^{-4}$  mol) of  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. : 43 mm

$\gamma$ -Penta.

Time	pH=10.9		pH=12.1		pH=12.7		pH=13.7	
	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity
min	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%
10	39.0	9.3	35.0	18.6	35.0	18.6	15.0	65.2
20	37.5	12.8	34.0	20.9	30.0	30.2	7.0	83.8
40	36.5	15.1	33.0	23.2	24.0	41.2	2.0	95.5
60	35.5	17.4	32.0	25.6	19.0	55.8	0	100
80	35.0	18.6	31.0	27.9	16.0	62.8		
100	35.0	18.6	30.0	30.2	14.0	67.5		
120	34.0	20.9	29.0	32.6	12.0	72.1		

$\delta$ -Penta.

Time	pH=10.9		pH=12.1		pH=12.7		pH=13.7	
	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity	Wave height	Velocity
min	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%
10	37.0	14.0	36.0	16.3	33.0	23.2	14.0	67.5
20	35.5	17.4	34.5	19.8	29.5	31.4	4.5	89.5
40	33.5	22.1	33.0	23.2	26.0	39.6	1.0	97.7
60	32.0	25.6	31.5	26.8	22.5	47.7	0	100
80	31.5	26.8	30.0	30.2	18.5	57.0		
100	31.0	27.9	28.5	33.8	16.0	62.8		
120	30.5	29.1	27.0	37.2	13.5	68.6		

研究をポーログラフ法で行い、 $\gamma$ -BHC 及び  $\delta$ -BHC から夫々中間分解物として  $\gamma$ - 及び  $\delta$ -Pentachlorocyclohexene を単離確認した。又  $\alpha$ -Heptachlorocyclohexane に就いて同様な実験を行い中間分解物として  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexene を単離確認した。

2) 之等の中間分解物は何れも  $\text{PtO}_2$  を触媒として接触還元を行うと結合塩素は全て容易に還元されて塩酸になり同時に Cyclohexane が生成する。

3) J. Cristol の BHC 脱塩酸反應論を検討し、反應速度を求めるのにポーログラフ法を利用すれば極めて容易に而も合理的に行い得る事を示した。

本研究を行うに當つて武居教授の御指導と御鞭撻を

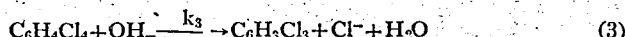
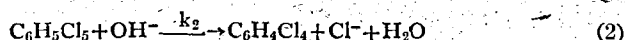
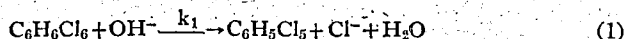
賜つた事を厚く感謝する。

## 文 献

- 1) 鈴木, 中島: 防虫科学 **10**, 31 (1943)  
中島, 鈴木, 勝村, 大久保: 同誌 **11**, 3 (1949)  
中島, 木岡, 勝村: 同誌 **13**, 14 (1949)
- 2) van der Linden: Ber **45**, 231 (1912)
- 3) A. Gunther: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1215 (1947)
- 4) C. Kauer: Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947)
- 5) La Clair: Anal. Chem. **20**, 241 (1948)
- 6) J. Cristol: J. Am. Chem. Soc., **69**, 338 (1947)

## Résumé

It was reported (2)-(6) that the BHC isomers, except  $\beta$ -isomer, were unstable in the alkaline solution and decomposed to 1, 2, 4-trichlorobenzene. J. Cristol. studied on the kinetics of the alkaline dehydrochlorination of the BHC isomers and reported as follows; the  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ -isomers of BHC lose three moles of HCl to base, accordingly to the following equations,



The rate constant  $k_1$  for the  $\delta$  isomer, measured by the Volhard's method, was much greater than for the  $\alpha$  and  $\gamma$  isomers and therefore, the kinetics of elimination for the  $\alpha$  and  $\gamma$  isomers suggest that the rate-determining step in the elimination is the loss of the first mole of HCl which is followed by relatively rapid loss of the next two moles of HCl. The  $\delta$  isomer does not have the same kinetics and the elimination of the second mole of HCl is the rate-determining step in the process of elimination in this isomer and if it is correct that the step (2) is the slow one in the dehydrochlorination of the  $\delta$  isomer, then it should be possible to isolate the  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$  compound produced as a result of step (1).

On the previous paper,<sup>(1)</sup> we studied on the determination of  $\gamma$ -BHC by the polarographic method and pointed that the  $\delta$ -isomer which did not show the reduction wave at pH=7, changed to the electro-reducible partial decomposition product in the alkaline solution.

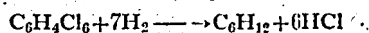
When we studied, in detail, on the decomposition of  $\gamma$ -BHC in the alkaline solution, we found that the  $\gamma$ -isomer, also, showed the new reduction wave at the different position from the original one. We believed that this phenomenon was due to the partial decomposition product as well as in the case of  $\delta$  isomer.

By the polarographic method, we determined the experimental condition in which the largest amount of the partial decomposition product was produced, that is, the height of the new reduction wave was the highest, and on this optimum condition, we isolated the partial dehydrochlorination product from the  $\gamma$  and  $\delta$ -BHC; the former was the liquid (bp. 123–124°/11mm) and the later was the crystal (mp. 68–69°) and the analytical value of the chlorine of the both substances were identical with the theoretical value of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$ . When these substances in the alcoholic solution were reduced by  $\text{PtO}_2$ , just 6 moles of hydrogen were absorbed (Fig. 2) and when the filtrate, from which the catalyser was removed, was titrated with  $n/20$  NaOH, just 5 moles of NaOH were consumed in both cases. It was suggested by this facts that 5 moles of the hydrogen were consumed by the reduction of the chlorine and one mol of the hydrogen by the double bond of this compound, accordingly to the following equation,



The above experiments proved that both of the partial dehydrochlorination compounds were pentachlorocyclohexene ( $C_6H_5Cl_5$ ) and the one from  $\gamma$ -BHC was called  $\gamma$ -pentachlorocyclohexene and from  $\delta$ -BHC,  $\delta$ -pentachlorocyclohexene.

By the same experiments, we isolated  $\alpha$ -hexachlorocyclohexene ( $C_6H_4Cl_6$ ) from the partial dehydrochlorination of  $\alpha$ -Heptachlorocyclohexane and this compound, also, was reduced by  $PtO_2$ , accordingly to the following equation,



This compound is the interesting and important substance for the study on the configuration of BHC, because this compound corresponds to the BHC having one double bond.

The polarograms of  $\gamma$ - and  $\delta$ -penta. and  $\alpha$ -Hexa. were shown in Fig. 3, 4, 5 and they were resemble each other. In Fig. 6, the calibration curve of Penta. was shown by the straight line passing zero point. By this calibration curve, we could determine the  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. The decomposition curve of  $\gamma$ -BHC and the decomposition and production curve of  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. were shown in Fig. 7, 8, 9, 10 and 11.

The experimental facts that we could isolate the  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. showed that the presumption of J. Cristol to the alkaline dehydrochlorination of  $\delta$ -BHC was true but to the one of the  $\gamma$ -BHC was not. This error was due to his consideration that the step (1) was the rate-determining step in the process of elimination in the  $\gamma$ -BHC, because the rate constant  $k_1$  for the  $\gamma$ -BHC was smaller than the one for the  $\delta$ -BHC.

But in facts, the rate constant  $k_2$  for the  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. were equal to the  $k_1$  for the  $\gamma$ -BHC as shown in Table I, and therefore, it was possible that the  $\gamma$ -Penta. was produced by the dehydrochlorination of  $\gamma$ -BHC. The dehydrochlorination of  $\gamma$ -BHC was different from the one of  $\delta$ -BHC only on this point that the yield of  $\gamma$ -Penta. was smaller than  $\delta$ -Penta., because the rate constant  $k_1$  for the  $\gamma$ -BHC was smaller than the one for the  $\delta$ -BHC.

J. Cristol measured the rate constant by the determination of HCl by the Volhard's method. This method was complicated, and was not suitable in the case of  $\gamma$ -BHC for which  $k_1$  was nearly equal to  $k_2$  because HCl was produced in each step of dehydrochlorination.

In the polarographic method, the amount of substance which was reduced at the dropping mercury cathod was negligible and therefore, we gained easily the decomposition curve by measuring the decreasing velocity of the wave height and moreover, this method was reasonable in the case of  $\gamma$ -BHC, because the decrease of the wave height was only due to the reaction of step (1).

As shown in Table I, we measured  $k_1$  for the  $\gamma$ - and  $\delta$ -BHC, and  $k_2$  for the  $\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. by the polarographic method but  $k$  for the  $\delta$ -BHC was measured from the production curve of  $\delta$ -Penta., because the  $\delta$ -BHC did not show the reduction wave.

$\gamma$ - and  $\delta$ -Penta. have not the insecticidal activity. It is interesting that both of the  $\gamma$ -BHC and  $p,p'$  DDT lose the insecticidal activity by the elimination of the one mole of HCl.